BEITRÄGE

ZUR KENNTNISS DER

SULFONSÄUREN DES ISOPROPYLBENZOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

LEONHARD TONN

AUS

STAWISKO BEI MOGILNO

PROV. POSEN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Seinen theuren Eltern

in

dankbarer Liebe

gewidmet

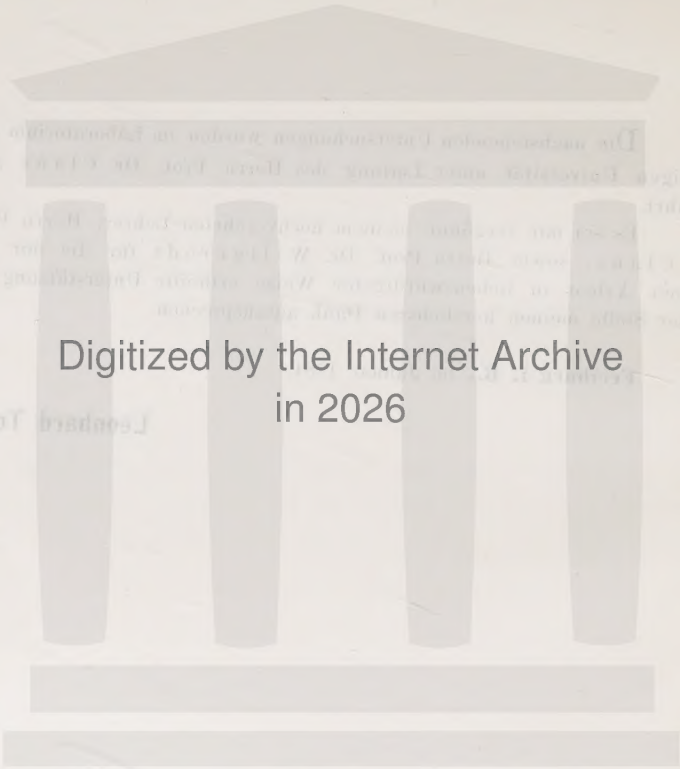
vom VERFASSER.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im Laboratorium der hiesigen Universität unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Claus ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt für die mir bei meiner Arbeit in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Januar 1884.

Leonhard Tonn.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0174

Durch die Untersuchungen von Spica[1]) ist constatirt, dass sich beim Sulfoniren des Isopropylderivates des Benzols ausser der schon früher bekannten sogenannten Paracumolsulfonsäure eine zweite Säure bildet, welche sich durch die leichtere Löslichkeit des Baryumsalzes in Wasser auszeichnet.

Auch im hiesigen Universitätslaboratorium sind unter Leitung des Herrn Prof. Claus unter anderen eingehenden Untersuchungen der Derivate des Isopropylbenzol's auch solche über die das leichter lösliche Baryumsalz bildende Sulfonsäure dieses Kohlenwasserstoff's von Herrn Woge gemacht worden, deren Fortsetzung, gleichzeitig angeregt durch die Frage, unter welchen Umständen sich beim Sulfoniren des Isopropylbenzols die eine oder die andere der isomeren Säuren vorwiegend bildet, Herr Prof. Claus mir zu übertragen die Güte hatte.

Ueber die Stellung der Sulfongruppe zur Isopropylgruppe in erwähnter Säure sind die Ansichten bis jetzt

1) Ber. 12. 2367.

noch getheilt, uud erscheint darum auch dieser Nachweis eine interessante Aufgabe.

Da beim Sulfoniren des Cumol's unter gewöhnlichen Umständen stets die beiden genannten isomeren Säuren zugleich gebildet werden, so handelte es sich in erster Linie darum, für weitere genaue Untersuchungen das Material in einem möglichst reinen Zustande zu gewinnen, mithin einen bedeutenden Werth in die vollständige Trennung der Sulfonsäuren zu legen. Und durch viele Versuche glaube ich dahin gelangt zu sein, ohne Schwierigkeiten die erwähnten Säuren zu trennen, wenngleich meine Beobachtungen in manchen Beziehungen von denen früherer Arbeiten abweichen.

Woge hatte schon beobachtet, dass die das leichter lösliche Baryumsalz bildende Sulfonsäure des Isopropylbenzol, die sogenannte Cumol-β-sulfonsäure, **in grösserer Menge durch Sulfoniren bei Wasserbadtemperatur** erhalten würde, und da mir vor Allem um eine möglichst grosse Ausbeute an Cumol-β-sulfonsäure zu thun war, so ging ich zunächst vom Sulfoniren in der Wärme aus.

Darstellung und Trennung der reinen Cumolsulfonsäuren.

Cumol vom Siedepunkt 150°—153°, aus käuflichem Cumol durch fractionirte Destillation erhalten, wurde in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, und allmählig drei Molecüle ebenfalls auf dem Wasserbade erhitzter concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, das Gemisch sodann unter häufigem Umschütteln einige Tage der Wasserbadtemperatur ausgesetzt, bis eine kleine Probe in Wasser gebracht sich klar löste ohne Abscheidung von öligen Tropfen, die von etwa noch unangegriffenem Cumol hätten herrühren können. Das Cumol geht auf diese Weise leicht und vollständig in Cumolsulfonsäuren über.

Das Gemisch der gebildeten Sulfonsäuren mit der noch überschüssigen Schwefelsäure wurde hierauf in einem dünnen Strahle zu viel kaltem Wasser gegossen, die wässrige Lösung zuerst mit Bleioxyd auf dem Wasserbade digerirt, um den grössten Theil der freien Schwefelsäure zu binden, sodann durch ein Tuch colirt, filtrirt, und der Rückstand mit heissem Wasser gut ausgelaugt. Dann erst wurde das Filtrat mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und schliesslich die Barytsalzlösung von schwefelsaurem Baryum abfiltrirt. Da die Rückstände mehrmals mit heissem destillirten Wasser ausgezogen

waren, so musste das mitgebildete leicht lösliche cumol-$_{\alpha}$-sulfonsaure Salz auch in Lösung gegangen sein. Durch Eindampfen der Lösung beider Salze, durch fractionirte Krystallisation, Wiederaufnehmen der Fractionsproducte mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren gelang es mir die Salze der beiden gebildeten Sulfonsäuren fast vollständig zu trennen.

Wiederholte Löslichkeitsbestimmungen nach der früher von Woge angegebenen Methode, ausgeführt bei einer Temperatur von 16°—18° C. lieferten folgende Resultate:

I. Leicht lösliches Baryumsalz.

Eine gesättigte klare Lösung im

Gewicht von 5,2948 Grm.

hinterliess nach dem Eindampfen und völligen Entwässern bei 115° C. einen Rückstand im Gewicht

von 0,8790 Grm.

Die Lösung hatte also einen Gehalt von 16,601 Procent an wasserfreiem Salz gehabt.

II. Schwer lösliches Baryumsalz.

Der nach dem Eindampfen und Entwässern einer gesättigten Lösung im Gewichte

von 4,5528 Grm.

gebliebene Rückstand

betrug 0,1862 Grm.

= 4,08 %.

Spätere Löslichkeitsbestimmungen der zu verschiedenen Malen von mir dargestellten Salze führten zu folgenden Zahlen:

I. Leicht lösliches Salz.

Rückstand.

16,41 %. 16,80 %. 16,23 % 16,61 %.

II. Schwer lösliches Salz.

Rückstand:

4,50 %. 4,34 %. 4,23 %. 4,7 %.

Erwähnen will ich an dieser Stelle, dass man bei Ausführung dieser Löslichkeitsbestimmungen darauf bedacht sein muss, die betreffenden Lösungen vollständig zu sättigen, ebenso die heissgesättigten Lösungen möglichst lange stehen zu lassen, bevor man sie filtriren will, denn die völlige Ausscheidung des in Wasser von 16°—18° unlöslichen Ueberschusses erfolgt oft nur langsam; ich habe stets soviel des Salzes in kochendem Wasser gelöst, dass nach dem Erkalten und eintägigen Stehenlassen der Lösungen ein kleiner Theil des Salzes sich wieder ausscheiden musste, indem ich zugleich durch Reiben an den Wänden des Glases mit einem Glasstabe diese Ausscheidung unterstützte.

Ausser den erwähnten durch ihre ganz verschiedene Löslichkeit ausgezeichneten Baryumsalzen habe ich stets noch ein in der Mitte zwischen diesen beiden stehendes Product erhalten, das sich etwa im Verhältniss von 8 zu 100 in Wasser löst. Anfangs glaubte ich hierin ein

drittes, von den beiden andern Salzen ganz verschiedenes Präparat vor mir zu haben; doch gelang es mir schliesslich, aus diesem Salze noch schwer- und leichtlösliches Salz zu gewinnen; es erwies sich als ein Gemisch von cumol-α- und cumol-β-sulfonsaurem Salz, dessen völlige Trennung jedoch nur schwer zu erreichen ist.

Die aus dem zu 16 Procent in Wasser löslichen Baryumsalz dargestellte Cumol-β-sulfonsäure setzt nach dem Concentriren der wässerigen Lösung nach einiger Zeit deutliche Nadeln an, die jedoch an der Luft so zerfliesslich sind, dass sie nicht isolirt werden konnten.

Bei späteren Darstellungen der Säuren verfuhr ich insofern anders, als ich die ganze Menge der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleioxyd abstumpfte, wobei auch ein grösserer Theil der Cumolsulfonsäure an Blei gebunden wurde, und dann das Filtrat mit Schwefelwasserstoff fällte; ich erhielt auf diese Weise ein bedeutend weniger gefärbtes Gemenge der reinen Säuren, das dann erst mit kohlensauerm Baryum neutralisirt und weiter getrennt wurde.

Immerhin ist die Trennung der isomeren Cumolsulfonsäuren durch ihre Baryumsalze, da dieselben wenig crystallinisch sind und häufige Löslichkeitsbestimmungen und wiederholtes Auflösen nothwendig machen, eine umständliche, wesshalb ich Versuche machte, die Säuren in Form ihrer Blei-, sowie der Kalk- Zink- und Kupfersalze zu trennen.

Die Trennung mit Hülfe der Bleisalze gelingt zwar auch, da dieselben sich gleichfalls durch genügend verschiedene Löslichkeit unterscheiden, doch ist dieselbe in-

sofern langwierig, als das cumol-α-sulfonsaure Blei in Form einer schmierig klebrigen Haut die zu verdampfenden Lösungen überzieht, dadurch das Abdampfen hindert, und sich fest an die Wandungen der verwendeten Gefässe ansetzt, auch schlecht trocken zu erhalten ist.

Die Kalk- Zink- und Kupfersalze eignen sich dagegen gar nicht zur Trennung des Säuregemisches, da sie sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich sind.

Somit ist es zur Reindarstellung der Cumol-α- und β-sulfonsäuren wohl der bequemste Weg, das Isoliren der beim Sulfoniren des Cumol in der Wärme entstehenden Sulfonsäuren mittelst der Baryumsalze vorzunehmen.

Die Ausbeute an schwer löslichem Baryumsalz ist bei der eben beschriebenen Darstellung der Sulfonsäuren eine sehr geringe im Vergleich zu der an leicht löslichem Salz. Soll es sich daher darum handeln, das erstere in grösseren Mengen zu erhalten, so muss man nothwendig das Sulfoniren in der Kälte vornehmen.

Zu diesem Zwecke mischte ich ein Molecül Cumol mit vier Molecülen Schwefelsäure: Anfangs trat Erwärmung ein, wesshalb ich nach jedesmaligem Umschütteln den Kolben in eine Kältemischung stellte. Nach einiger Zeit konnte ich dann das rothbraune trübe Gemisch längere Zeit schütteln, ohne dass Erwärmung zu bemerken war. Nach zwei- bis dreistündigem Schütteln der Mischung, wobei zwar noch ein Theil des Cumol's unangegriffen schien, goss ich dieselbe in viel Wasser, neutralisirte, wie oben angegeben und stellte die Baryumsalze dar. Auf diese Weise erhielt

ich nur sehr geringe Mengen leicht löslichen Salzes, dagegen in grösseren Mengen sehr schön in Blättchen krystallisirendes cumol-α-sulfonsaures Baryum, zugleich auch wie beim Sulfoniren in der Wärme einen kleinen Theil eines schwer zu trennenden Gemisches beider Salze.

Bei anderen Versuchen, bei welchen ich das etwa drei Stunden geschüttelte Gemisch der concentrirten Schwefelsäure mit Cumol bei gewöhnlicher Temperatur einmal sechs Wochen ruhig stehen liess und nach Verlauf dieser Zeit daraus Barytsalze darstellte, bemerkte ich, dass gerade wie bei der Einwirkung in Wasserbadtemperatur **durch die Länge der Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur** vorwiegend die das leicht lösliche Baryumsalz bildende Säure entstanden war. Diese Beobachtung liess vermuthen, dass die anfangs gebildete Cumol-α-sulfonsäure durch weitere Berührung mit Schwefelsäure in die Cumol-β-sulfonsäure übergeht, was sich auch in der That durch einen weiteren Versuch bestätigte.

150,0 Grm. Cumol wurden in dem angeführten Verhältniss mit Schwefelsäure unter Vermeidung von Wärme drei Stunden geschüttelt, und dann das Gemisch in drei gleiche Theile getheilt: Ein Drittel wurde **sofort** neutralisirt, das zweite bis zur völligen Löslichkeit in Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, das dritte unter zeitweisem Umschütteln zehn Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann erst verarbeitet.

Das zuerst neutralisirte Gemenge lieferte:

28,0 Grm. reines schwer lösliches Salz,

8,0 Grm. reines leicht lösliches Salz,
17,0 Grm. eines Gemisches beider Salze.

Aus den in der Wärme entstandenen Sulfonsäuren isolirte ich:

6,0 Grm. reines schwer lösliches Salz,
62,0 Grm. reines leicht lösliches Salz,
15,0 Grm. des Gemenges.

Das erst nach zehn Wochen verarbeitete Gemisch von Schwefelsäure und Cumol ergab:

15,0 Grm. reines schwer lösliches Salz,
45,0 Grm. reines leicht lösliches Salz,
16,0 Grm. des Gemisches beider.

Dass die Gesammtausbeute der drei Versuche eine so verschiedene ist, liegt daran, dass beim Sulfoniren bei gewöhnlicher Temparatur nicht alles Cumol angegriffen wird, während bei Wasserbadtemperatur die Sulfonirung am vollständigsten vor sich geht.

Die aus dem schwer löslichen Barytsalz dargestellte

Cumol-α-sulfonsäure

ist eine syrupdicke Flüssigkeit, welche leichter als die Cumol-β-sulfonsäure crystallinische Schuppen absetzt, die jedoch schnell wieder an der Luft zerfliessen, weshalb der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Das Cumol-α-sulfonchlorid

$$C^6 H^4 \begin{matrix} C^3 H^7 \\ SO^2 Cl \end{matrix}$$

erhält man leicht auf folgende Weise:

Cumol-α-sulfonsaures Baryum wird gut getrocknet mit einem Molecül Phosphorpentachlorid in einer weiten Reibschale innig gemischt, wobei die Masse breiig wird, sich erwärmt, aber nicht in der Farbe verändert. Nach dem vollständigen Vertreiben des Salzsäuregases und Phosphoroxychlorids wird das Gemisch mit Aether und Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter mit viel Aether ausgeschüttelt. Nachdem der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Wasser die anhaftende Salzsäure entzogen und der Aether durch langsames Abdunsten entfernt ist, bleibt das durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid gebildete Cumol-α-sulfonchlorid

$$C_6 H_4 \begin{matrix} C_3 H_7 \\ SO_2 Cl \end{matrix}$$

als klares, schwach gelb gefärbtes Oel zurück, das nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte und deshalb durch Wiederaufnahme in Aether und Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung in das Cumol-α-sulfamid

$$C_6 H_4 \begin{matrix} C_3 H_7 \\ SO_2 NH_2 \end{matrix}$$

verwandelt wird. Dasselbe zeigt nach der Trennung von mitgebildetem Chlorammonium und Krystallisation aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 112° C. R. Meyer und Baur[1]) geben zwar als Schmelzpunkt des Cumol-α-sulfamids 107°—108° an; das kann sich jedoch nur

1) Ber. 2240.

auf unreines Präparat beziehen, denn nach völliger Reinigung durch mehrmalige Krystallisation aus Wasser schmilzt das Cumol-$^{\alpha}$-sulfamid bei 112° C. (uncorr.)

Es sublimirt in federartig gruppirten Nadeln, doch ist die Reinigung der aus Alkohol oder Aether umkrystallisirten Substanz durch Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisation der Sublimation vorzuziehen. Da die Ausbeute eine verhältnissmässig sehr geringe war, wiederholte ich den angegebenen Versuch unter Anwendung von zwei und schliesslich drei Molecülen Phosphorpentachlorid, wodurch ich grössere Mengen an Sulfonchlorid und dem entsprechend an Sulfamid erhielt.

Die aus dem leicht löslichen Barytsalz dargestellte

Cumol-$^{\beta}$-sulfonsäure

ist eine dunkelbraun gefärbte, dicke Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen unter dem Exsiccator an der Luft zerfliessliche kleine Nadeln absetzt.

Das aus cumol-$^{\beta}$-sulfonsaurem Baryum der oben beschriebenen Darstellung analog gewonnene Chlorid ist ebenfalls ein klares gelblich gefärbtes Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Das entsprechende Sulfamid ist in Alcohol oder Aether leicht, in Wasser nur bei längerem Kochen löslich, und krystallisirt daraus in schönen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 127° C. (uncorr.) liegt.

Erwähnen will ich noch, dass bei einem späteren Versuch durch Erhitzen des Gemisches von Phosphorpentachlorid und cumol-$^{\beta}$-sulfonsaurem Baryum auf dem Wasserbade kaum mehr Ausbeute an Sulfonchlorid

erhalten wurde, und dass dasselbe braun gefärbt war, während bei gewöhnlicher Temperatur sogleich ein schönes, nur wenig gefärbtes Oel resultirt.

Cumol-β-sulfonsaures Zink:

$$\left.\begin{array}{l} C_3H_7 \\ | \\ C_6H_4 - SO_3 \\ C_6H_4 - SO_3 \\ | \\ C_3H_7 \end{array}\right\} Zn + 7\ H_2O.$$

Dasselbe wurde gewonnen durch Kochen einer verdünnten Lösung der Cumol-β-sulfonsäure mit reinem Zinkoxyd, oder auch durch Neutralisation der Säure mit reinem kohlensauren Zink.

Es krystallisirt in sehr schönen, glänzenden weissen Krystallaggregaten, welche aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind. Die Lösung des Salzes reagirt gegen Lackmus sauer. Im Wasser und auch in verdünntem Alcohol ist es leicht löslich.

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurden 0,7698 Grm. zwischen Uhrgläsern bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Der Verlust an Wasser betrug:

0,1666 Grm. also 22,64 % H_2O.

der angewandten Substanz.

Nach obiger Formel, d. h. auf einen Wassergehalt von 7 Molecülen, berechnet sich der Procentgehalt zu 21,39 % H_2O.

Das Zink wurde als ZnO gewogen:
Gefunden wurden aus 0,6032 Grm. des entwässerten Salzes:

Zn O = 0,1108 Grm.
Zn = 0,0889 Grm.
entsprechend: 14,7 % Zn.
Berechnet: 14,03 % Zn.

Cumol-β-sulfonsaures Kupfer:

$$\left.\begin{array}{l} C_3\ H_7 \\ | \\ C_6\ H_4\ —\ S\ O_3 \\ C_6\ H_4\ —\ S\ O_3 \\ | \\ C_3\ H_7 \end{array}\right\} Cu + 8\ H_2\ O.$$

Das durch Neutralisation der Cumol-β-sulfonsäure mit kohlensaurem Kupfer dargestellte Salz krystallisirt in schönen hellgrünen Nadeln; es ist in Wasser wie in verdünntem Weingeist leicht löslich, die Lösung röthet ebenfalls Lackmuspapier.

0,4218 Grm. des Salzes verloren durch Erhitzen auf 110° C. 0,101 Grm. an Gewicht = 24,01 % Wasser.
Berechnet auf 8 Molec. = 23,7 %.

Das Kupfer wurde als Cu O gewogen:

Gefunden Cu O = 0,0534 Grm.
Cu = 0,0426 Grm.

Dieses ergiebt für die 0,3208 Grm. des entwässerten Salzes = 13,29 % Cu.
Berechnet 13,7 % Cu.

Cumol-β-sulfonsaure Magnesia:

$$\left.\begin{array}{l} C_3\ H_7 \\ | \\ C_6\ H_4 - SO_3 \\ C_6\ H_4 - SO_3 \\ | \\ C_3\ H_7 \end{array}\right\} Mg. + 8\ H_2\ O.$$

Durch Neutralisation der reinen Cumol-β-sulfonsäure mit kohlensaurer Magnesia erhält man das Magnesiumsalz aus der concentrirten Lösung als glänzend weisse schuppenartige Blättchen, welche ein dem reinen Zinksalz ähnliches Aussehen haben; es ist sehr leicht und voluminös und in Wasser leicht löslich.

0,2426 Grm. des Salzes bei 110° C. getrocknet verloren an Gewicht:

0,0616 Grm. = 25,39% H_2 O.

Berechnet auf 8 Molec. Wasser 25,44% H_2 O.

Das Magnesium wurde als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

Gefunden $Mg_2\ P_2\ O_7$ = 0,0437 Grm.
Mg = 0,00944 „
5,2 % des entwässerten Salzes.
Berechnet 5,6 % Mg.

Cumol-β-sulfonsaures Blei:

$$\left.\begin{array}{l} C_3H_7 \\ C_6H_4 - SO_3 \\ C_6H_4 - SO_3 \\ C_3H_7 \end{array}\right\} Pb + 2\ H_2O.$$

Das Bleisalz krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die sich zu Warzen aggregiren, es ist in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich.

1,897 Grm. des Salzes verloren beim Erhitzen auf 112° an Gewicht 0,111 Grm., = 5,8 % Wasser.

Berechnet auf 2 Moleküle Wasser 5,6 % H_2O.

0,583 Grm. des entwässerten Salzes gaben beim Glühen mit reiner Schwefelsäure:

0,288 Grm. $PbSO_4$ = 0,1967 Grm. Pb = 33,74 % des entwässerten Salzes.

Berechnet 34,2 % Pb.

Das cumol-β-sulfonsaure Baryum krystallisirt, wie auch schon von Spica[1]) angegeben ist, weniger leicht, als das cumol-α-sulfonsaure Salz in Warzen mit $3^1/_2$ Molecülen Wasser. Das Kalium- wie das Natriumsalz krystallisiren in Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alcohol schwer löslich sind.

1) Ber. 12. 2368.

Eingangs dieser Abhandlung erwähnte ich bereits, dass die Stellung der Sulfongruppe zur Isopropylgruppe in der Cumol-β-sulfonsäure noch nicht endgültig entschieden sei. Zwar sollte nach Spica[1]) in dieser Säure die Sulfongruppe zur Isopropylgruppe in der Orthostellung stehen, doch lassen die Reactionen, aus denen Spica diesen Schluss zog, nach den Versuchen, welche andere Chemiker mit ähnlichen Verbindungen gemacht haben, an der Richtigkeit seiner Schlussfolgerung zweifeln. Denn einerseits weisen die Untersuchungen von R. Meyer[2]) darauf hin, dass durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung in alkylirten Benzolsulfonsäuren die Isopropylgruppe zu Oxyisopropyl oxydirt wird, und andererseits haben Hall und Remsen[3]) constatirt, dass diejenigen Sulfonsäuren, welche die Seitenkette zur Sulfongruppe in der Orthostellung enthalten, **nicht** zu Orthosäuren oxydirt werden.

Und so wurde zur Aufklärung dieser Frage die Oxydation der Cumol-β-sulfonsäure unternommen.

---

1) Ber. 12. 2368.
2) Ber. 12. 2239.
3) Ber. 10. 1039.

Oxydation der Cumol-β-sulfonsäure mit Salpetersäure.

Zu den folgenden Versuchen wurde stets eine wässerige Lösung der reinen Cumol-β-sulfonsäure verwandt, und zwar eine Lösung von einem Theil Säure in zwei Theilen destillirten Wassers.

I. Versuch.

Zwanzig Gramm reiner Cumol-β-Sulfonsäure wurden in dem angegebenen Verhältniss in Wasser gelöst, und hierauf ein Gemisch aus achtzig Gramm reiner Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 mit 240 Grm. destillirten Wassers, so dass das specifische Gewicht der verdünnten Säure 1,1 betrug, zugesetzt, und das Ganze in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf einem Luftbade zum lebhaften Kochen erhitzt.

Die Flüssigkeit, anfangs hellbraun, färbte sich sehr bald intensiv gelb; es entwickelten sich zugleich braune Dämpfe. Nachdem die Flüssigkeit auf die angegebene Weise drei Tage lang im Sieden erhalten war, wurde sie in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, und unter fortwährendem Umrühren die Salpetersäure verjagt, bis eine kleine Probe des zähflüssigen Rückstandes keine Reaction auf Salpetersäure mehr gab; darauf wurde derselbe mit wenig Wasser aufgenommen und, diese Lösung im Scheidetrichter mit viel Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten der abgehobenen, in-

tensiv gelb gefärbten, ätherischen Lösung bildeten sich schön gefärbte tafelförmige Krystalle, welche durch Aneinanderlagerung äusserst feiner Nadeln entstanden sind. Die Krystalle wurden gesammelt, abgepresst und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 122° C. (uncorr.). Eine qualitative Prüfung auf Schwefel ergab das Fehlen desselben. Da der Körper beim Erhitzen in der Flamme lebhaft verpuffte, so schienen Nitrogruppen vorhanden zu sein, doch gelang es mir, eben weil bei dem Erhitzen besonders mit Natrium im Rohr stets vollständiges Verpuffen stattfand, nicht, den Stickstoff durch die bekannte Reaktion nachzuweisen.

Die wässerigen, wie die ätherischen und alcoholischen Lösungen des Körpers färben Haut, Wolle, Papier stark gelb und schmecken äusserst bitter. In der Vermuthung, dass ich es vielleicht mit Pikrinsäure zu thun hätte, zumal der Schmelzpunkt, sowie Farbe und Geschmack darauf hindeuteten, machte ich die Reaktionen auf Pikrinsäure, indem ich in erster Linie durch Sättigen der heissen Lösung der Säure mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali das Kalisalz darstellte: dabei schieden sich sehr schnell orangegelb gefärbte, seidenartig glänzende Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus kochend heissem Wasser sehr schön und rein erhalten wurden. Das Salz war in kaltem Wasser sehr schwer löslich; eine geringe Menge in einem Glasröhrchen erhitzt explodirte mit grosser Heftigkeit. Beim Versetzen der kochend heissen Lösung des Salzes mit Salzsäure schied sich schnell die Säure

in schönen Krystallen aus, welche gesammelt, durch Waschen mit kaltem Wasser von anhaftender Salzsäure befreit und auf Fliesspapier getrocknet wurden. Durch Zusatz einer heissen Lösung der Säure zu erwärmter Cyankaliumlösung erhielt ich die characteristische Färbung der Isopurpursäure.

Um schliesslich die Vermuthung, dass das schön krystallisirte Oxydationsproduct Pikrinsäure sei, vollends zu bestätigen, behandelte ich dasselbe mit Phosphorpentachlorid und erhielt nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Reactionsproductes das Trinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid: $C_6 H_2 Cl (N O_2)_3$ vom Schmelzpunkt 83° C. rein. Ebenso konnte durch Auflösen der Säure in heissem Benzol die Benzolverbindung der Pikrinsäure dargestellt werden.

Ausser den schönen tafelförmigen Krystallen von Pikrinsäure war aber aus dem ätherischen Auszug des Oxydationsproductes noch eine geringe Menge einer dicken Flüssigkeit erhalten worden, aus welcher nach und nach lange, farblose Nadeln krystallisirten, welche sich bei näherer Untersuchung als Oxalsäure erwiesen.

Es war mithin evident, dass die Oxydation nur unvollständig erreicht war, und dass vielmehr eine Nitrirung stattgefunden hatte, welche letztere wohl besonders durch die beim Eindampfen der Flüssigkeit concentrirter werdende Salpetersäure bewirkt worden war.

Ich wiederholte daher denselben Versuch unter Anwendung derselben Mengenverhältnisse, indem ich jedoch nur **einen**, resp. zwei Tage lang erhitzte, erhielt aber das gleiche Resultat.

II. Versuch.

Da anzunehmen war, dass auch die durch Erhitzen des Gemisches von Cumolsulfonsäure mit Salpetersäure auf dem Luftbade bedingte hohe Temperatur wesentlich zu der Bildung der Nitrokörper und der Oxalsäure beigetragen hatte, so oxydirte ich von nun an nicht mehr wie oben beschrieben, sondern auf dem Wasserbade. Sodann ersetzte ich in den folgenden Versuchen beim Verjagen der Salpetersäure durch Eindampfen das mitverdampfte Wasser durch häufiges Nachgiessen von destillirtem Wasser, und damit verhinderte ich die Einwirkung einer concentrirten Salpetersäure auf die Cumolsulfonsäure resp. die neu gebildeten Oxydationsproducte.

Die oben erwähnte Mischung wurde in einem Kolben ohne Rückflusskühler mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt, sodann unter den oben genannten Vorsichtsmassregeln in einer Schale bis zum völligen Verjagen der Salpetersäure eingedampft und mit Aether extrahirt. Pikrinsäure erhielt ich in diesem Falle nicht krystallisirt, wenngleich Nitrokörper vorhanden waren, was sich aus der stark gelben Färbung der Lösung, welche eingedampft sich auf Zusatz von kaltem Wasser sofort trübte, und aus dem Verbrennen des Rückstandes unter theilweiser Verpuffung ergab.

Dagegen konnte merklich mehr Oxalsäure krystallisirt erhalten werden: In diesem Falle hatte also eine geringere Nitrirung stattgefunden, dagegen war nun die Oxydation **zu weit** gegangen.

III. Versuch.

Drei starke Röhren, von denen jede eine Mischung aus zwei Gramm in wenig Wasser gelöster Cumol-β-Sulfonsäure mit 32,0 Grm. verdünnter Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht eingeschlossen enthielt, wurden sechs Stunden lang im Wasserbade auf eine Temperatur von 90° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren nach dem Erkalten zeigte sich starker Druck und ein Aufsteigen von Gasblasen, die im wesentlichen aus Kohlensäure bestanden. Bei der weiteren Behandlung des Röhreninhaltes gelangte ich zu denselben Resultaten, wie bei dem vorigen Versuch: Das Hauptproduct war ebenfalls Oxalsäure.

IV. Versuch.

Statt einer Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,1 wurde diesmal eine solche von 1,08 specif. Gewicht verwandt, und die Versuchsingredientien wie vorher im Kolben auf dem Wasserbade digerirt. Durch die weitere, oben beschriebene Behandlung erhielt ich wieder ein Product, das, wie auch das bei den vorigen Versuchen erhaltene, an Aether wenig abgab, und dessen ätherischer Auszug zumeist aus Oxalsäure und einer stark gelb färbenden Schmiere bestand, welche wohl gebildete Sulfobenzoësäure enthalten mochte, aber nicht von den vorhandenen fremden Körpern getrennt werden konnte, weshalb eine Baryumbestimmung des damit durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum gewonnenen Salzes durchaus nicht dem Baryumgehalt des sulfobenzoësauren

Salzes entsprach. Zu gleicher Zeit machte ich die Bemerkung, dass sich durch die Oxydation Schwefelsäure gebildet hatte, und wirklich konnte beim Erwärmen des Oxydationsgemisches schon nach ganz kurzer Zeit Schwefelsäure nachgewiesen werden, deren Menge mit der Dauer der Einwirkung stets zunahm.

Die Gruppe SO_3H wird also in der Cumol-β-Sulfonsäure durch Oxydation verhältnissmässig leicht abgespalten und zu Schwefelsäure oxydirt.

V. Versuch.

Da auch die beim letzten Versuch angewandte Verdünnung der Salpetersäure eine noch nicht genügende zu sein schien, so wurden die weiteren Versuche mit einer Salpetersäure von 1,05 spec. Gewicht (1 Theil Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht mit 6 Theilen Wasser verdünnt) angestellt, und zwar in einer offenen Schale unter häufigem Ersetzen des verdampften Wassers. Um zu constatiren, ob sich überhaupt, und wenn auch nur in geringer Menge, Sulfobenzoësäure gebildet hatte, stellte ich mir vor Allem durch Oxydation grösserer Mengen eine genügende Menge des rohen Oxydationsproductes dar, das also Oxalsäure, Schwefelsäure, geringe Mengen von Nitrokörpern, unangegriffene Cumolsulfonsäure und gebildete Sulfobenzoësäure enthalten konnte. Um die Oxalsäure vor der Ausschüttelung mit Aether zu entfernen, neutralisirte ich die braun gefärbte, stark saure Masse mit Baryumcarbonat, fällte aus dem nun oxalsäurefreien Filtrat das Baryum mit Schwefelsäure,

neutralisirte die überschüssige Schwefelsäure mit Bleioxyd und erhielt so aus dem Filtrat nach dem Ausfällen des in Lösung gegangenen Blei's durch Schwefelwasserstoff eine Säurelösung, welche nun erst mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Aus der durch einmalige Ausschüttelung mit Aether erhaltenen Lösung schieden sich nach langsamem Verdunsten des Aethers an der Luft an den Wandungen der Krystallisirschale undeutliche dunkelgelb bis braun gefärbte Krystalle aus. Dieselben wurden gesammelt und auf Fliesspapier von den ihnen anhaftenden flüssigen Theilen getrennt: Der Schmelzpunkt lag bei 190° C. (uncorr.). In Wasser sind dieselben nur schwer und erst beim Kochen löslich. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte sich nach weiterem Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus in dem Röhrchen ein Sublimat in Nadeln. Daher wurde die allerdings nur in sehr geringer Menge vorhandene Substanz sublimirt. Durch diese Operation erhielt ich schöne, gelblich-weiss gefärbte Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich, dagegen in Alcohol oder Aether leicht löslich sind und zwar mit gelber Farbe. Dieselben enthalten Stickstoff und auch Schwefel. Der Schmelzpunkt dieses Sublimates liegt bei 208° C. (uncorr.).

Bei scheinbar derselben Behandlung konnte diese, als Nebenprodukt auftretende Säure, in den meisten Fällen nicht wieder erhalten werden, und wenn dieses der Fall war, so war die Ausbeute eine so geringe, dass bis jetzt eine nähere Untersuchung dieses Körpers unmöglich war.

Aus den weiteren Ausschüttelungen der Oxydationsproducte mit Aether konnte nur ein flüssiges, stark gelb gefärbtes Product erhalten werden, welches Schwefel enthält: Selbst durch wochenlanges Stehen unter dem Exsiccator wurde es nicht fest.

Um das Vorhandensein von Sulfobenzoësäure in diesem Rückstand zu constatiren, wurde das aus der Säure dargestellte Kalisalz mit Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt: Das schwach saure Destillat wurde dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben federartig gruppirte Nadeln zurück, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter löslich sind, und nach öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 130° C. (uncorr.) zeigen. Es musste sich, wenn Sulfobenzoësäure vorhanden war, durch die Kalischmelze eine der Oxybenzoësäuren gebildet haben, und das ist in der That der Fall. Wenn auch der direct erhaltene Schmelzpunkt auf keine der Oxybenzoësäuren passt, so lässt sich dieses doch leicht dadurch erklären, dass in dem aus der Schmelze abgeschiedenen sauren Product noch ein Gemenge von Säuren vorliegt. Mit einer Probe der Säure erhielt ich auf Zusatz von Eisenchlorid deutlich die characteristische violette Färbung, welche Salicylsäure mit Eisenchlorid gibt; und damit war constatirt, dass durch die Oxydation Sulfobenzoësäure entstanden war, wenn auch der grösste Theil der Cumolsulfonsäure unter Oxydation der Sulfongruppe zu Schwefelsäure und unter Bildung von Oxalsäure zersetzt war. Da ferner von

den drei isomeren Sulfobenzoësäuren zwei, nämlich die Ortho- und Paraverbindung, fest sind und einen characteristischen Schmelzpunkt zeigen, während Metasulfobenzoësäure zerfliesslich ist, das Oxydationsprodukt aber nicht fest erhalten werden konnte, so lässt sich wohl mit Sicherheit annehmen, dass es sich auch in diesem Falle um **Meta**sulfobenzoësäure handelt, denn aus dem Resultat der Kalischmelze lässt sich nach bisherigen Erfahrungen durchaus nicht auf die Stellung der Sulfongruppe zur Propylgruppe schliessen, da bei dem Ersetzen von Sulfongruppen durch Hydroxyl auf diesem Weg der Kalischmelze unvermeidlich Umlagerungen vorkommen.

Aus den beschriebenen Versuchen lässt sich folgern, dass die Cumol-β-sulfonsäure schwer und unvollständig zu Metasulfobenzoësäure oxydirbar ist: Die Sulfon-Gruppe wird schon nach kurzer Einwirkung zu Schwefelsäure oxydirt, und selbst sehr verdünnte Salpetersäure wirkt so energisch, dass sich in mehr oder weniger grösseren Mengen Oxalsäure neben Nitroderivaten bildet.

Wenngleich ich constatirt zu haben glaube, dass in der bei der Oxydation in geringer Menge entstehenden Sulfobenzoësäure die Sulfon- und Carboxyl-Gruppe zueinander in Metastellung stehn, und sich daraus auch auf die Stellung der Gruppen in der Cumol-β sulfonsäure ein Schluss ziehen lässt, so musste es doch von Wichtigkeit erscheinen, diese Stellung auch noch auf anderem Wege nachzuweisen; und so übernahm ich denn die Ueberführung der Cumol-β sulfonsäure in das Cyanid, um aus diesem weiter die betreffende Propylbenzoësäure darzustellen, welche dann wohl weniger schwer in eine der drei bekannten Phtalsäuren überzuführen sein dürfte.

Für die Darstellung des Cyanid's

$$C_6 H_4 \begin{matrix} C_3 H_7 \\ Cn \end{matrix}$$

müssten nach der Berechnung auf vier Molecüle der Sulfonsäure ein Molecül Ferrocyankalium zur Ersetzung der Sulfon-Gruppe durch Cyan genügen, doch wurde, weil die Reaction selten so glatt verläuft, ein Ueberschuss von Ferrocyankalium verwendet.

15,0 Grm. des feingepulverten und entwässerten Natronsalzes wurden mit 10,0 Grm. des, durch starkes Erhitzen völlig entwässerten, Blutlaugensalzes innig gegemischt, die Mischung in einer flachen Kupferretorte in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und zur Destillation gebracht. In den Hals der gut schliessenden Retorte war ein weites Glasrohr angesetzt, die Ansatzstelle durch Gyps lutirt, und die Retorte, von einem Blechmantel umgeben, durch eine Glühlampe anfangs allmählig, dann stärker erhitzt.

Es dauerte lange, bis sich eine Einwirkung bemerkbar machte durch einen aus dem Glasrohr kommenden eigenthümlichen Geruch. Dann traten Dämpfe auf, welche sich an den kälteren Theilen des Glasrohres zu einem gelben krystallinischen Körper condensirten. Allmählig setzten sich auch direct vor der Mündung des Retortenhalses gelb bis braun ge-

färbte Nadeln an, welche sich federartig gruppirten; ausserdem traten an der Glaswandung des Rohres noch schöne weisse Nadeln auf. Ein flüssiges Produkt war nicht zu erhalten, dagegen begann nach längerem Erhitzen die gelbliche feste Masse zu schmelzen und durch das Rohr in ein untergestelltes kleines Kölbchen zu fliessen, wo sie nur zum Theil wieder fest wurde. Als keine weitere Einwirkung durch Auftreten von condensirbaren Dämpfen beobachtet werden konnte, wurde der ganze Apparat erkalten gelassen und dann auseinander genommen. In dem Glasrohr fand sich noch ein Theil der genannten krystallinischen Abscheidung; in der Retorte war eine schwarze, leicht bröcklige, kohlige Masse zurückgeblieben.

Die Krystalle aus dem Glasrohr, wie der Inhalt des vorgelegten Kölbchens wurden mit Aether aufgenommen, während die mitsublimirten weissen Krystalle in Aether unlöslich sich in Wasser leicht lösten; die letzteren bestanden aus Cyanammonium.

Aus der ätherischen gelb gefärbten Lösung krystallisirten nach langsamem Verdunsten des Aethers Nadeln, welche aber durch anhaftende Oeltheilchen braun gefärbt waren; sie wurden gesammelt, in absolutem Alcohol gelöst, woraus sie als lange kastanienbraun gefärbte, feste Nadeln auskrystallisirten. Der Schmelzpunkt liegt bei 170° C. (uncorr.); durch Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus entstand in dem Röhrchen ein gelbes Sublimat.

Bei dem Versuch, den Körper durch Sublimation zu reinigen, erhielt ich schön hellgelb gefärbte bis einen

Centimeter lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 171° C. (uncorr.) liegt.

Die Ausbeute war jedoch eine sehr geringe. Um für weitere Untersuchungen eine genügende Menge des Cyanides zu haben und auch zugleich die Umstände, unter welchen event. eine grössere Ausbeute zu erzielen wäre, zu studiren, beschickte ich drei Kupferretorten mit der oben angegebenen Mischung von entwässertem cumol-β-sulfonsaurem Salz und Ferrocyankalium. Doch erhielt ich bei diesen Versuchen fast Nichts von dem festen Cyanid; die sich entwickelnden Dämpfe condensirten sich zwar, aber zu öligen Tropfen. Dabei waren es nur ganz geringe Mengen, welche ich aus dem Inhalt der drei Retorten erhalten konnte, daneben hatte sich aber diesmal in beträchtlich grösserer Menge Cyanammonium gebildet. Auch bei weiteren drei Versuchen ist es mir nicht wieder gelungen, das Cyanid sogleich als festen Körper zu erhalten. Die ätherischen Lösungen der Produkte aus den letzten Versuchen setzten auch nur sehr wenig Krystalle an, der grössere Theil blieb flüssig.

Stets wurden dieselben Mengenverhältnisse angewandt und das Ferrocyankalium wie das Salz selbst vorher gut entwässert; es ist mir daher bis jetzt nicht erklärlich, wesshalb die Produkte, einmal, was die Ausbeute, zweitens, was ihre Form anbetrifft, verschieden sind. Die geringen Ausbeuten an wirklich reinem Cyanid, wie ich es bei dem ersten Versuche erhalten hatte, gestatteten es bis jetzt nicht, eine Verbrennung des Körpers und damit eine genaue Bestimmung des-

selben zu machen; dass derselbe ein Cyanid ist, konnte durch den qualitativen Stickstoffnachweis, sowie dadurch, dass der Körper mit alcoholischer Kalilauge gekocht Ammoniak entwickelt, constatirt werden; die weitere Untersuchung desselben wird vorbehalten.